

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

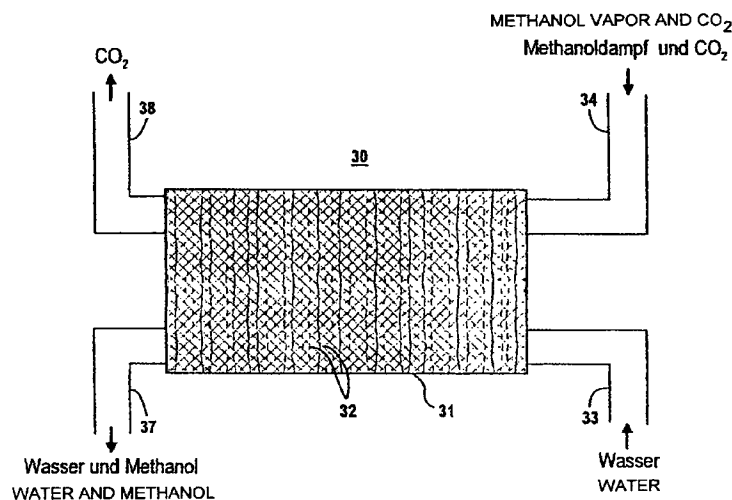
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/15306 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/00 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PREIDEL, Walter
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02980 [DE/DE]; Pirkheimerweg 5, 91058 Erlangen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 2001 (03.08.2001) (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München
(25) Einreichungssprache: Deutsch (DE).
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.
(30) Angaben zur Priorität: 100 40 087.6 16. August 2000 (16.08.2000) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
Veröffentlicht: — ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING FUEL OUT OF A WASTE GAS, AND CORRESPONDING DEVICE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENnung VON BRENNSTOFF AUS EINEM ABGAS UND ZUGEHÖRIGE
VORRICHTUNG



(57) Abstract: Particularly in the case of a fuel cell, the waste gas contains, in essence, carbon dioxide and methanol. According to the invention, the carbon dioxide/methanol gas mixture is directed through a porous material and is scrubbed out in the reverse flow using water. A gas scrubber (20, 30) is provided in the corresponding device.

(57) Zusammenfassung: Speziell bei einer Brennstoffzelle enthält das Abgas im Wesentlichen Kohlendioxid und weiterhin Methanol. Gemäss der Erfindung wird das Kohlendioxid-/Methanol-Gasgemisch durch ein poröses Material geleitet und mittels Wasser im Gegenstrom ausgewaschen. Bei der zugehörigen Vorrichtung ist ein Gaswäscher (20, 30) vorhanden.

WO 02/15306 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verfahren zur Abtrennung von Brennstoff aus einem Abgas und zugehörige Vorrichtung

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abtrennung von Brennstoff aus einem Abgas, insbesondere dem Anodenabgas einer Brennstoffzelle, wobei das Abgas im Wesentlichen Kohlendioxid enthält und weiterhin den Brennstoff. Daneben be-
zieht sich die Erfindung auf die zugehörige Vorrichtung mit
10 Mitteln zur Durchführung des Verfahrens. Bei der Erfindung ist der Brennstoff vorzugsweise, aber nicht ausschließlich Methanol. Speziell Methanol ist entsprechend der Methanolkonzentration als Mischung von Methanol und Wasser verflüssig-
15 bar.

Brennstoffzellen werden mit flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen betrieben. Sofern die Brennstoffzelle mit Wasserstoff arbeitet, ist eine Wasserstoff-Infrastruktur oder ein Refor-
20 mer zur Erzeugung des gasförmigen Wasserstoffes aus dem flüssigen Brennstoff notwendig. Flüssige Brennstoffe sind z.B. Benzin, Ethanol oder Methanol. Eine sog. DMFC („Direct Methanol Fuel Cell“) arbeitet dagegen direkt mit Methanol (CH_3OH) als Brennstoff. Funktion und Status der DMFC sind im Einzel-
25 nen in „VIK-Berichte“, Nr. 214 (Nov. 1999), Seiten 55 bis 62, beschrieben.

Das Abgas an der Anode einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) ist das durch die Anodenreaktion entstehende Kohlen-
30 dioxid. Bei den üblichen Betriebstemperaturen der DMFC von über 80°C enthält dieses Gas einen der Methanolkonzentration entsprechenden Anteil an Methanol und Wasser. Wenn dieses Methanol durch das Anodenabgas das Brennstoffzellensystem verlässt, würde damit die Brennstoffnutzung vermindert. Daher
35 wird zum einen vor Abtrennung des Anodenabgases von dem Anodenkreislauf des DMFC dieses Flüssigkeits-Gasgemisch abgekühlt, Flüssigkeit und Gas getrennt bzw. das übersättigt-

gelöste Kohlendioxid aus der Flüssigkeit durch einen Gasabscheider entfernt. Dabei ergibt sich aber auch hier bei erniedrigter Temperatur ein dem Druck, der Temperatur und der Methanolkonzentration in der Anodenflüssigkeit entsprechender Partialdruck von Methanol im Abgas.

Der Volumenanteil des Methanols ist auch bei Temperaturen von 40 °C und Umgebungsdruck so hoch, dass dieser Methanolanteil die erlaubten Grenzen für Kohlenwasserstoffemissionen von Verbrennungsfahrzeugen deutlich überschreitet. Daher ist hier ein Verfahren erforderlich, mit dem das Methanol aus dem Abgas möglichst weitgehend zurückgewonnen wird.

Die Methanolemission kann zumindest scheinbar vermindert werden, wenn das Anodenabgas der Kathodenabluft zugemischt wird. Durch den deutlich vergrößerten Gasfluss wird der Methanolanteil relativ zum Gesamtvolumen kleiner. Die absolute Methanolmenge bleibt allerdings konstant.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dem auch die absolute Methanolmenge im Abgas vermindert wird, und eine zugehörige Vorrichtung zu schaffen.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Maßnahmen des Patentanspruches 1 gelöst. Eine zugehörige Vorrichtung mit Mitteln zur Ausführung dieses Verfahrens ist Gegenstand des Patentanspruches 6. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der diesbezüglichen Vorrichtung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Bei der Erfindung wird das Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisch durch ein poröses Material geleitet und wird mittels einer Pumpe im Gegenstrom Wasser zugeführt, welches den Brennstoff des Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisches nahezu vollständig aufnimmt. Es ergibt sich eine Abkühlung der Anodenflüssigkeit womit eine Verminderung der Austreibung von Brennstoff verbunden ist.

Aus der DE 38 12 812 C1 ist zwar bereits eine Brennstoffzelle bekannt, bei der ein Wärmetauscher und eine Gaswaschanlage vorhanden sind, um die in Restgasen enthaltenen Brennstoff-
5 restkomponenten zurückzugewinnen und wieder dem Prozess zuzuführen. Dabei handelt es sich um die Behandlung eines Zweistoff-Gemisches im Abgas, wobei Reaktionswasser als Transportflüssigkeit dient. Demgegenüber wird bei der Erfindung ein Drei-Stoff-Gemisch behandelt, das CO₂ und Methanoldampf
10 mit Wasser im Gegenstrom behandelt, wodurch neben dem CO₂ als nunmehr reines Abgas nunmehr flüssiges Methanol und Wasser als Flüssigkeitsgemisch entsteht. Dieses Gemisch stellt aber das Brennstoff-/Elektrolyt-Gemisch für die DMFC dar.

15 Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen. Es zeigen

Figur 1 eine funktionelle Darstellung der Systemkomponenten
20 zum Betrieb einer Brennstoffzelle,
Figur 2 eine erste Ausführungsform eines bei Figur 1 verwendeten Gaswäschers und
Figur 3 eine zweite Ausführungsform eines bei Figur 1 verwendeten Gaswäschers.

25

Die Erfindung wird im Einzelnen anhand einer DMFC, bei der als Brennstoff Methanol verwendet wird, beschrieben. In der Figur 1 ist ein Methanoltank 1 mit einer nachfolgenden Dosierpumpe 2 und einer Heizung 3 dargestellt, über die das
30 flüssige Methanol als Betriebsstoff zu einer Brennstoffzelleneinheit 10 gelangt. Die Brennstoffzelleneinheit 10 ist in der Modifikation als Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) realisiert und im Wesentlichen durch eine Anode 11, eine Membran 12 und eine Kathode 13 charakterisiert. Dem Anodenteil
35 ist ein Kühler 4, ein CO₂-Abscheider 5, eine Einheit 6 zur Rektifikation und ein Methanolsensor 8 zugeordnet.

Auf der Kathodenseite ist ein Verdichter 14 für Luft, ein Kühler bzw. Wasserabscheider 15 für die Kathodenflüssigkeit und ein CO₂-Sensor 16 vorhanden. Weiterhin sind für den Betrieb der Anlage eine Einheit 25 zur Steuerung/Regelung der Brennstoffzelleneinheit 10 sowie optimal ein elektrischer Wechselschalter 26 vorhanden.

Die Brennstoffzelleneinheit 10 ist Teil einer Brennstoffzellenanlage, bei der insbesondere einzelne Einheiten eines Brennstoffzellestapels bilden, der in der Fachwelt als "Stack" bezeichnet wird. An der Peripherie gemäß Figur 1 ändert sich dadurch nichts.

In der Figur 1 sind die Betriebstemperaturen aus den einzelnen Einheiten angegeben. Es ergeben sich im Anodenkreislauf Temperaturen im Bereich 40 bis 80°C, während im Kathodenkreislauf die Temperaturen unter 40°C und nach dem Kühler/Wasserabscheider 15 bei ca. 20°C liegen.

Beim Betrieb einer DMFC-Brennstoffzelle muss auf der Anodenseite folgendes beachtet werden: Die Abkühlung der Anodenflüssigkeit nach Verlassen des Stacks dient der Verminderung der Austreibung von Methanol. Die geringere Temperatur des Gasabscheiders 5 hat aber eine Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration zur Folge, da Kohlendioxid bei niedrigerer Temperatur in Wasser leichter löslich ist. Weiterhin wird es damit notwendig, die Anodenflüssigkeit vor dem Stack durch einen Wärmetauscher zu erwärmen, damit die Temperaturgradient im Stack nicht zu groß wird.

Wesentlich günstiger ist die Abtrennung des Kohlendioxids direkt nach dem Vordruckregler hinter dem Anodenausgang des Stacks durchzuführen. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit des Kohlendioxids geringer in Wasser, so dass die Kohlendioxidkonzentration in der Anodenflüssigkeit vermindert wird. Die Bildung von Gasblasen setzt dann damit im Stack etwas später ein.

Nachteilig ist der hohe Anteil von Methanol im Kohlendioxid des vom Gasabscheider 5 abgegebenen Abgases.

5 Wird aber nun dieses Kohlendioxid-/Methanol-Gasgemisch im Gegenstrom durch ein fluiddurchströmtes Rohr geleitet und mittels einer Pumpe ein Teil des am Kathodenabgaskühler entstehenden Wassers geleitet, so nimmt dieses Wasser das Methanol nahezu vollständig auf. Dieses Wasser kann dem Anodenkreis-

10 lauf zugegeben werden. Damit erhöht sich zwar die Kohlendioxidkonzentration im Anodenkreislauf leicht, aber das Methanol ist vorteilhafterweise weitestgehend quantitativ zurückgewonnen. Für den Betrieb einer solchen Gaswaschanlage ist eine aufrechtstehende Bauweise des Rohres von Vorteil.

15 In Figur 2 ist eine derartige Vorrichtung dargestellt. Ein Gaswäscher 20 besteht im Wesentlichen aus einem vertikal ausgerichteten Stahlrohr 21, das mit Füllkörpern 22 aufgefüllt ist. Über eine Leitung 23 wird von oben Wasser durch den Gaswäscher 20 gespült, während über eine weitere Leitung 24 von unten der Methanoldampf mit dem Kohlendioxid zugeführt wird.

20 Als Ergebnis der Gaswäsche wird am unteren Abgang 27 des Stahlrohres 21 Wasser mit Methanol ausgeleitet, während am oberen Abgang 28 des Stahlrohres 21 das CO₂ entweichen kann.

25 Die Anordnung gemäß Figur 2 entspricht der üblichen Ausführungsform des an sich bekannten Gaswäschers. Diese Bauweise widerspricht aber in der Regel der angestrebten kompakten Konstruktion einer Brennstoffzelle, insbesondere der DMFC.

30 Ein besser geeigneter horizontaler Aufbau eines Gaswäschers ist in Figur 3 dargestellt.

In Figur 3 hat ein horizontal ausgerichteter Gaswäscher 31 an der einen Seite Zuführleitungen 33 und 34 für Wasser einer-

35 seits und Methanoldampf mit Kohlendioxid andererseits. Als Ergebnis wird Wasser mit Methanol über eine Abgangsleitung 37 ausgeleitet und in den Prozess zurückgeführt, während CO₂

über eine Abgangsleitung 37 an der anderen Seite des Behälters 31 entweichen kann.

Der Gaswäscher 30 im Figur 3 besteht aus dem horizontal ausgerichteten Behälter 31 mit darin senkrecht angeordneten Lamellen 32. Die senkrecht angeordneten Lamellen 32 sind jeweils versetzt unterbrochen bzw. geöffnet, so dass ein intensiver Austausch von Gasphase und Flüssigkeit stattfinden kann. Auf diese Weise wird auch bei horizontaler Anordnung eine Rektifikation erreicht. Für eine kostengünstige Bauweise können auch versetzt angeordnete Lochbleche oder Netze verwendet werden oder eine Kombination von beiden.

Die Figuren 2 und 3 zeigen also die vorteilhafte Anwendung der Rektifikation auf die Trennung von Flüssigkeiten/Dämpfen und ein Gas im Gegenstrom mit Wasser. Sie ermöglichen damit die Nutzung der Systemgegebenheiten in einer mit flüssigem Brennstoff betriebenen Brennstoffzelle. Damit kann der Betriebs insbesondere einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle verbessert werden.

Die vorstehend anhand einer mit Methanol als Brennstoff betriebenen DMFC beschriebene Problemlösung, Kohlendioxid aus dem Wasser/Brennstoff-Gemisch abzutrennen, lässt sich auch mit anderen Brennstoffen betriebene Brennstoffzellen übertragen. Wesentlich ist allerdings bei der Anwendung für die DMFC mit einem Methanol-/Wasser-Gemisch als Brennstoff, dass drei Stoffe, nämlich Kohlendioxid (CO_2), Methanol (CH_3OH) und Wasser (H_2O) als separate Komponenten behandelt werden. Dabei geht vorteilhafterweise das dampfförmige Methanol aus dem Abgas in flüssiges Methanol als Gemisch mit Wasser über. Letzteres Gemisch kann unmittelbar dem Anodenkreislauf als Brennstoff-/Elektrolyt-Gemisch zugegeben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung eines Brennstoffes aus einem Abgas, insbesondere dem Anodenabgas einer Brennstoffzelle, wobei das Abgas im Wesentlichen Kohlendioxid enthält und weiterhin den Brennstoff, *d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t*, dass das Abgas mit dem Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisch durch ein poröses Material geleitet wird und dass mittels einer Pumpe im Gegenstrom Wasser zugeführt wird, wobei das Wasser den Brennstoff des Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisches nahezu vollständig aufnimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t*, dass der Brennstoff Methanol ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, in der Anwendung bei der Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), bei der das Abgas das Anodenabgas ist und an der Kathode ein Kathodenabgaskühler verwendet wird, *d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t*, dass als Wasser ein Teil des am Kathodenabgaskühler entstehenden Wassers verwendet wird und dass dieses Wasser dem Anodenkreislauf zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, *d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t*, dass im Vertikalstrom gearbeitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, *d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t*, dass im Horizontalstrom gearbeitet wird.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 bis 5, mit einem Gaswäscher (20, 30) zum Austausch von Fluiden in der Modifikation einer Gasphase einerseits und einer Flüssigkeit andererseits.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, *d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t*, dass der Gaswäscher (20) eine

Vertikal-Anordnung aus einem mit Füllkörpern aufgefüllten Stahlrohr (21) ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
5 k e n n z e i c h n e t , dass der Gaswäscher (30) senkrecht angeordnete Lamellen (32) aufweist, die gegeneinander versetzt unterbrochen bzw. geöffnet angeordnet sind.
9. Vorrichtung nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
10 k e n n z e i c h n e t , dass im Gaswäscher (30) horizontal angeordnete Lamellen jeweils versetzt unterbrochen bzw. geöffnet angeordnet sind.
10. Vorrichtung nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
15 k e n n z e i c h n e t , dass der Gaswäscher (30) aus jeweils versetzt gegeneinander angeordneten Lochblechen und Netzen Rundstrich oder Netzen besteht.

1/3

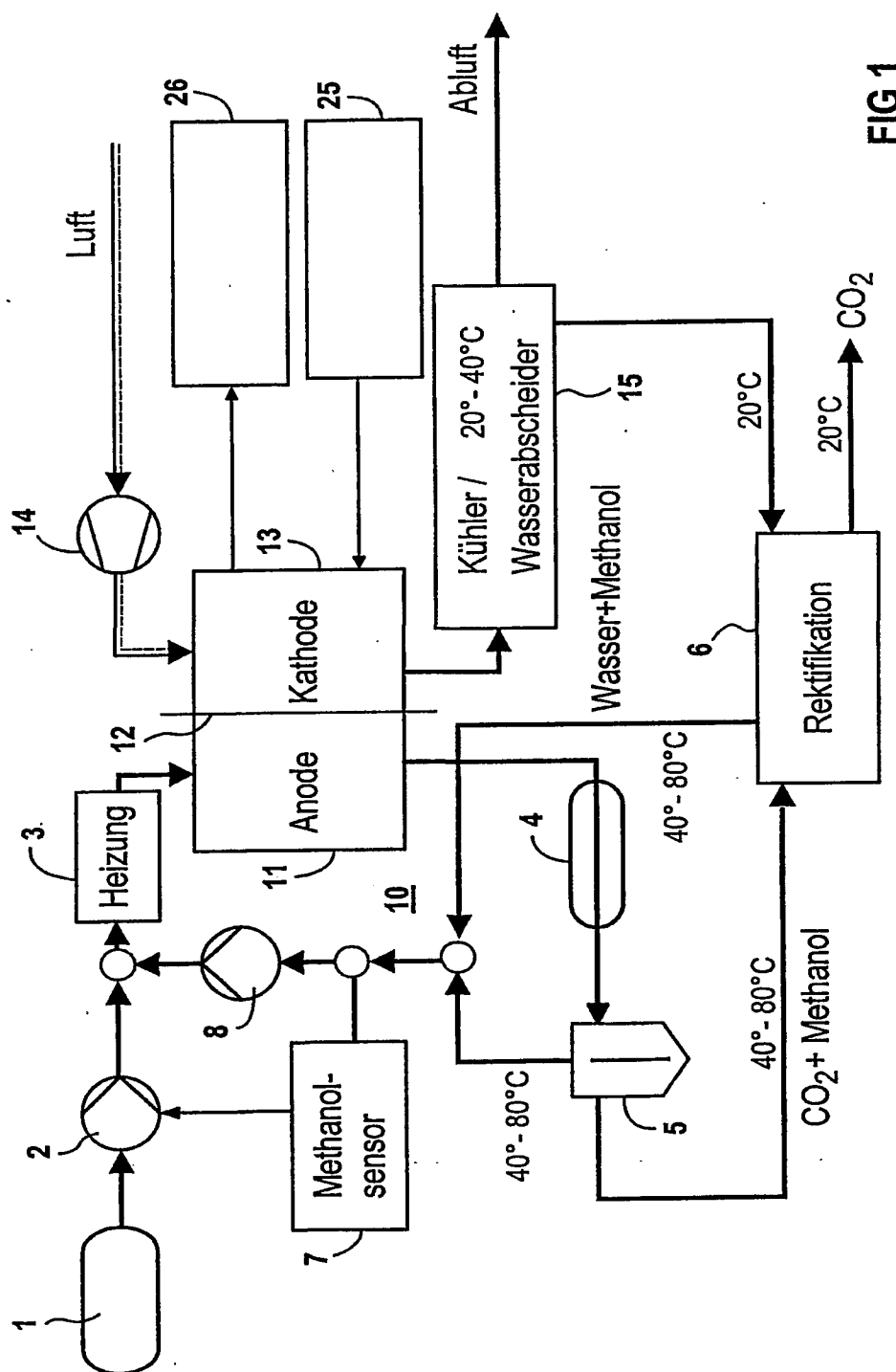


FIG 1

2/3

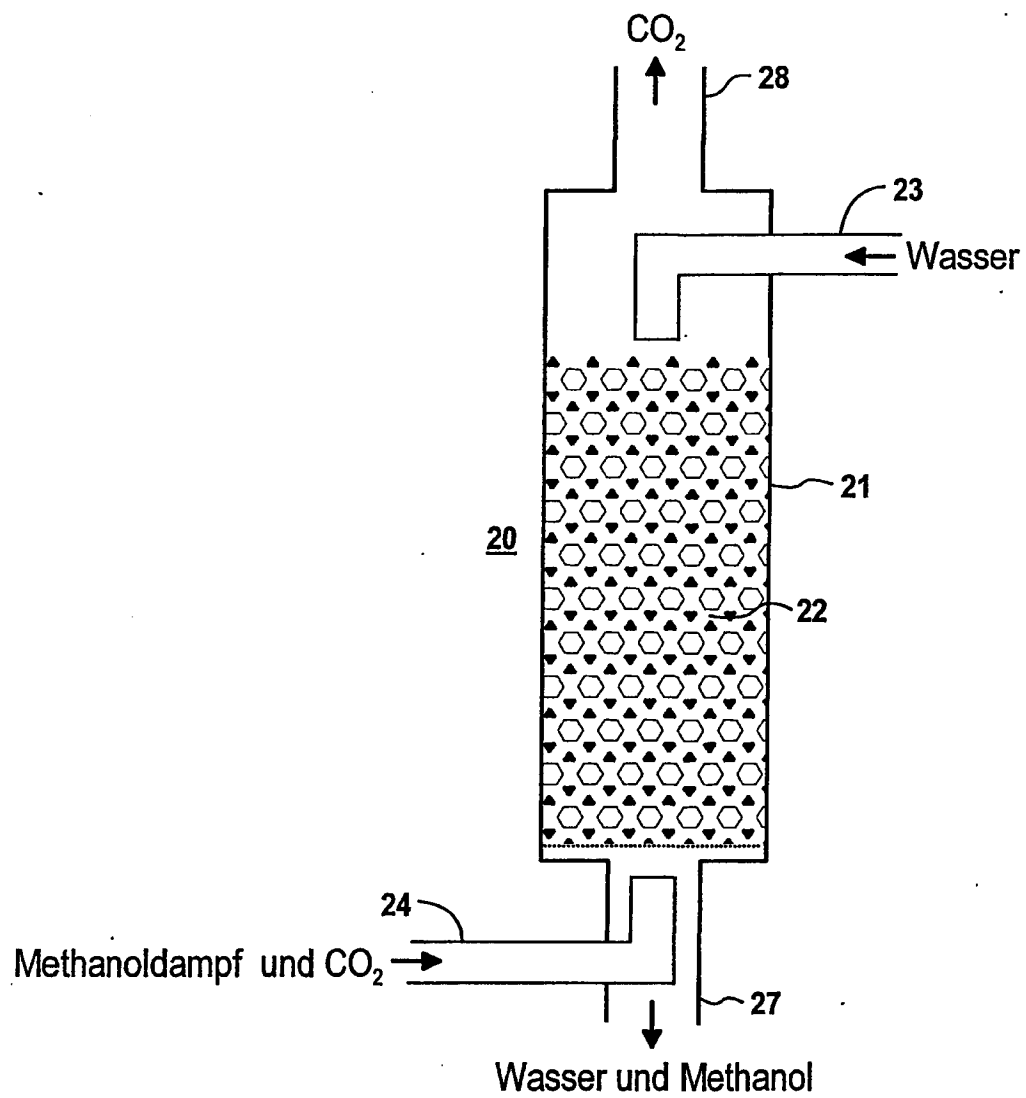


FIG 2

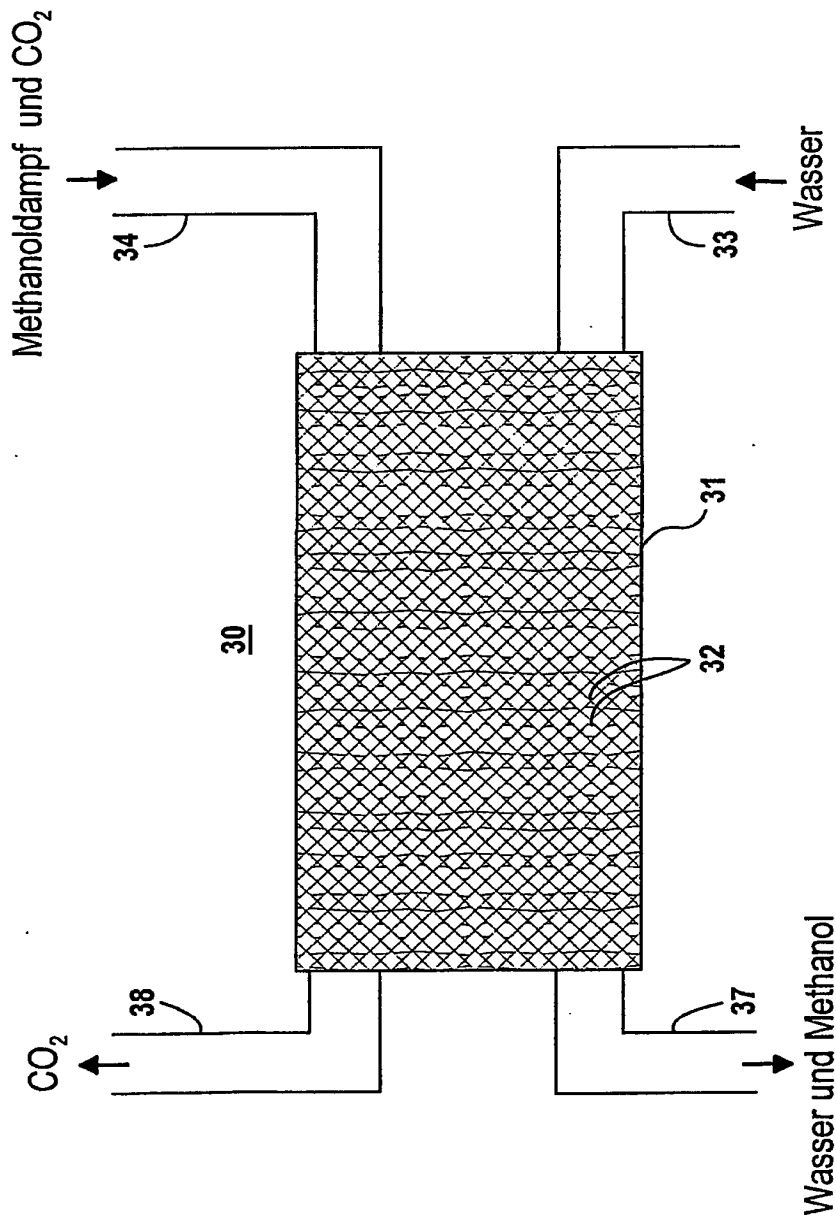


FIG 3